

JP-A-2001-98214

published on April 10, 2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-98214

(P2001-98214A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 175/02		C 0 9 D 175/02	
B 2 9 B 7/06		B 2 9 B 7/06	
13/10		13/10	
15/06		15/06	
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-231054(P2000-231054)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 4 3 9 3 3 - 8

(32) 優先日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS

CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル

クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ハンス・ペーター・ミュラー

ドイツ連邦共和国51519オーデンタル、ホ

ールヴェーク20番

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗 料

(57) 【要約】

【課題】 機械的性質、耐候性、耐光性、透明性、耐熱性、可剥性、耐水性、(有機および無機天然物の)沈殿に対する耐性および再利用性に関する条件を満たし、高い硬度および低い伸び率を示す塗料を提供する。

【解決手段】 塗料は、少なくとも2種の水性アニオン性ポリウレタンポリウレア分散体AおよびBの混合物からなり、乾燥塗膜としての分散体Aは、-30℃~-45℃のTGを有し、乾燥塗膜としての分散体Bは、-30℃~-45℃の第1TGおよび+45℃~+60℃の第2TGを有し、乾燥塗膜としてのAおよびBの混合物は、-30℃~-45℃の1つのTGだけを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の水性アニオン性ポリウレタンポリウレア分散体AおよびBの混合物からなる塗料であって、乾燥塗膜としての分散体Aは、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを有し、乾燥塗膜としての分散体Bは、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の第1TGおよび $+45^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の第2TGを有し、乾燥塗膜としてのAおよびBの混合物は、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを1つだけ有する塗料。

【請求項2】 補助溶剤を含まない請求項1に記載の塗料。 10

【請求項3】 水性アニオン性分散体AおよびBを、AおよびBの樹脂固形に基づいて、50～90重量部のA対10～50重量部のBの重量比で混合する塗料。

【請求項4】 2種の分散体AおよびBを、AおよびBの固形分に基づいて、55～85重量部のA対15～45重量部のBの重量比で混合する塗料。

【請求項5】 少なくとも2種の水性アニオン性ポリウレタンポリウレア分散体AおよびBの混合物を含有し、乾燥塗膜としての分散体Aが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを有し、乾燥塗膜としての分散体Bが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の第1TGおよび $+45^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の第2TGを有し、乾燥塗膜としてのAおよびBの混合物が、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを1つだけ有する塗料を、乗物、あらゆる種類のスチール、アルミニウムおよび金属物体、あらゆる種類のガラスおよびプラスチック、無機物質、煉瓦または天然石を含む基材に、船、橋、航空機および鉄道の腐蝕を防ぐために、木材および天然物ならびに他の基材を保護するために適用し、 150°C までの温度で乾燥することによって得られる被膜。 20

【請求項6】 少なくとも2種の水性アニオン性ポリウレタンポリウレア分散体AおよびBの混合物を含有し、乾燥塗膜としての分散体Aが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを有し、乾燥塗膜としての分散体Bが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の第1TGおよび $+45^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の第2TGを有し、乾燥塗膜としてのAおよびBの混合物が、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを1つだけ有する塗料を適用し、その後 $20^{\circ}\text{C}\sim150^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥させることによる被膜の製造方法。 30

【請求項7】 基材から被膜を剥離し、場合により予め洗浄した後に、機械的に粉碎し、場合により加熱して、アセトン、水および中和剤に溶解し、場合により減圧下でアセトンを留去し、水性分散体の形態で塗料を回収する工程からなる請求項5に記載の可剥性被膜を再利用する方法。 40

【請求項8】 少なくとも2種の水性アニオン性ポリウレタンポリウレア分散体AおよびBの混合物を含有し、乾燥塗膜としての分散体Aが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを有し、乾燥塗膜としての分散体Bが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の第1TGおよび $+45^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の第2TG 50

を有し、乾燥塗膜としてのAおよびBの混合物が、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のTGを1つだけ有する塗料から調製される被膜の再利用方法であって、

基材から被膜を剥離し、場合により予め洗浄した後に機械的に粉碎し、次いで、ポリウレタンプレート、熱可塑性エンドレスストランドまたは円筒、球形、レンズ形状もしくは菱形形状の顆粒を形成する工程からなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、補助溶剤を含まない少なくとも2種の相互に相溶性のあるポリウレタンポリウレアの水性アニオン性分散体AおよびBの混合物を含有する光安定性塗料に関する。本発明は、補助溶剤を含まない少なくとも2種の異なる相互に相溶性のあるポリウレタンポリウレアの水性アニオン性分散体AおよびBからなる再利用性かつ可剥性の塗料、その製造方法および塗料、好ましくは自動車、航空機、スチールおよびアルミニウム型材、ガラスおよびプラスチックディスクおよび任意の他の基材の一時的な保護のための可剥性塗料としての使用、使用後剥離された被膜層の回収方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】アニオン性ポリウレタンポリウレア分散体は既知である。補助溶剤を含まない水性アニオン性ポリウレタン分散体、その製造方法および塗料、塗布剤、接着剤および可剥性塗料としてのその使用も既知である。DE-A 19 653 585は、 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim80^{\circ}\text{C}$ での物理的な乾燥後、（無機または有機性の）沈殿に対する耐性を持ち、一方で基材に対して良好に付着し、他方で剥離によって容易に取り外すことができる透明かつ高光沢な耐UV性かつ耐熱性（ $-30^{\circ}\text{C}\sim80^{\circ}\text{C}$ ）の被膜を提供するポリウレア分散体が記載されている。塗布層の引裂強さおよび伸び率はほどよく高い。DE-A 19 653 585で得られる塗料分散体は、分散体Aとして以下に記載される。

【0003】自動車用の可剥性塗料として使用されるポリオレフィンの混合物はWO98/23692から既知である。しかしながら、これらの混合物は、ポリウレタン（PUR）成分を全く含有しない。ここで記載される可剥性被膜は再利用性ではない。再利用性かつ可剥性塗料として使用されるポリウレタンウレアAのより高い硬度およびより低い伸びが要求される。

【0004】乾燥塗布層の高い硬度を生む1つの可能性は、ポリマー分子を分岐することである。分岐したポリウレタンポリウレア（例えば、EP-A 242 731に記載のもの）は、硬い、非可撓性基材のための被膜、例えば寄木張り被膜として、製造するために使用されるほどの高い硬度を有する。ガラスプレートに補助溶剤を含まずに適用されると、満足できるほどに付着した塗布層は、室温での乾燥後に亀裂を示す。これらの塗布

層は、フィルムとして可剥性ではない。EP-A242731から得られる分散体は、以下に分散体Bとして示される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題を有さず、環境に優しい方法で使用され、機械的性質、耐候性、耐光性、透明性、耐熱性、可剥性、耐水性、（有機および無機天然性の）沈殿に対する耐性および再利用性に関する要求を満たし、高い硬度および低い伸び率を示す塗料および被膜を製造する新規な水性アニオン性ポリウレタンポリマーを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】補助溶剤を含まない少なくとも2種の相互に混和性の水性アニオン性のポリウレタンポリウレタ分散体AおよびBを混合し、乾燥塗膜Aが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度 T_g を有し、乾燥塗膜Bが、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の第1 T_g および $+45^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の第2 T_g を有し、乾燥塗膜としてのAおよびBの混合物が、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の T_g を1つだけ有する場合に、上記適用特性が得られることが驚くべきことに見出された。

【0007】分散体Aおよび分散体Bの混合物が、凝集性、可剥性かつ再利用性塗膜を形成することは極めて驚くべきことである。というのは、当業者は、分散体Bの良好な付着性を、分散体AとBの混合物の塗料に与えると、可剥性を妨げることを予想するにちがいないからである。しかしながら、このようなことはない。本発明による混合物によって、高光沢、高透明性および硬い塗布層が、高い充填能力および良好な可剥性および再利用性を有して得られる。

【0008】本発明は、補助溶剤を含まない少なくとも2種の水性アニオン性ポリウレタンポリウレタ分散体AおよびBの混合物からなる塗料であって、乾燥塗膜としてのポリウレタン分散体Aは、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の T_g を有し、乾燥塗膜としてのポリウレタン分散体Bは、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の第1 T_g および $+45^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$ の第2 T_g を有し、乾燥塗膜としてのAおよびBの混合物は、 $-30^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の T_g を1つだけ有する塗料に関する。

【0009】本発明は、少なくとも2種の相互に相溶性のある水性分散体の混合物の形態で、任意の基材に適用され、 150°C までの温度で乾燥される光安定性被膜にも関する。本発明は、補助溶剤を含まない少なくとも2種の異なるポリウレタンポリウレタの水性アニオン性分散体AおよびBを別個に調製し、次いで水性分散体AおよびBを、（固形分に基づいて）成分A50～90重量部（好ましくは55～85重量部）および成分B10～50重量部（好ましくは15～45重量部）の量で混合する本発明の光安定性塗料の製造方法にも関する。

【0010】本発明は、乗物、あらゆる種類のスチー

ル、アルミニウムおよび金属物体、あらゆる種類のガラスおよびプラスチック、無機物質、煉瓦または天然石を含む基材を保護するために、船、橋、航空機および鉄道の腐蝕を防ぐために、および木材および天然物ならびに他の基材を保護するために、浸漬、ナイフ塗布、流延、噴霧、はけ塗または射出し、その後 $20^{\circ}\text{C}\sim150^{\circ}\text{C}$ で乾燥することによって、溶剤を含まない高光沢、光安定性かつ耐水性の被膜を調製するための水性分散体AおよびBの混合物の使用にも関する。

10 【0011】本発明は、乗物、鉄道、船、家具、金属物、無機物、ガラスおよびプラスチック物および他の基材を一時的に保護するために、浸漬、ナイフ塗布、流延、噴霧、はけ塗または射出し、その後加熱または赤外線光、マイクロ波の照射または音波の照射により $20^{\circ}\text{C}\sim100^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $20\sim80^{\circ}\text{C}$ ）で乾燥することによる、再利用性かつ可剥離性の塗料としての水性分散体AおよびBの混合物の使用に関する。

【0012】本発明は、使用後剥離された本発明の被膜の再利用材料としての使用であって、使用後剥離された被膜を、場合により予め洗浄した後に、機械的に粉碎し、場合により加熱して、アセトン、水および中和剤、好ましくはアンモニアに溶解し、場合により減圧下でアセトンを留去し、回収された剥離塗料が再生使用のための水性分散体の形態で得られる使用にも関する。

【0013】本発明は、使用後剥離された本発明の塗布層の再利用材料としての使用であって、使用後剥離された塗布層を、場合により予め洗浄した後に、機械的に粉碎し、加熱下および加圧下で加熱プレス中で圧縮し、ポリウレタンプレートを形成するか、または粉碎された塗布層を、加熱下で、剪断力下で流れている押出機中で、熱可塑性エンドレスストランドに押出し、得られたストランドを、既知の造粒法で造粒し、円筒、球形、レンズ形状または菱形状顆粒質にする使用に関する。

【0014】本発明は、自動車、航空機、スチールおよびアルミニウム型材、ガラスおよびプラスチックディスクおよび任意の他の基材の一時的な保護のための可剥性被膜にも関する。最後に、本発明は、既知のプラスチック工業法、例えば射出成形、吹込成形、熱成形、スラッシュ成形およびフラット押出によってさらに加工することによって産業的および工業的な物品を製造するための得られた顆粒質の熱可塑性エラストマーとしての使用に関する。

【0015】本発明の光安定性塗料として適している分散体Aは、溶媒を含まない、ポリウレタンポリウレタの水性アニオン性分散体であり、その固形分は、少なくとも部分的に塩の形態で存在する以下の反応生成物を含む：

50 a) i) 脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびそれらの混合物から選択されるジイソシアネート20～60重量%、

i i) 500~10000の数平均分子量を有するマクロジオール20~80重量%、

i i i) 2, 2-ビス-(ヒドロキシメチル)-アルカンモノカルボン酸、好ましくはジメチロールプロピオン酸2~12重量%、

i v) 62~400の分子量を有する短鎖ジオール0~15重量%、

v) 連鎖調整剤としての32~350の分子量を有する一価アルコール0~10重量%、から製造されるNCOプレポリマー、

b) 連鎖延長剤としての60~300の分子量を有するジアミン0~15重量%、

c) モノアミン、アルカノールアミンおよびアンモニアの群から選択される連鎖調整剤としてのジアミン0~10重量%、

d) 水0~3重量%、および

e) 中和剤0.1~10重量%。

上記において、プレポリマー段階a)で、計算されたNCO含量は、理論NCO含量の65~85%、好ましくは75~80%である条件で上記のパーセントは合計100%である。

【0016】本発明による光安定性塗料のために適している分散体Bは、補助溶剤を含まない、ポリウレタンポリウレアの水性アニオン性分散体であり、その固形分は、少なくとも部分的に塩の形態で存在する以下の反応生成物を含有する：

a) i) 脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびそれらの混合物から選択されるジイソシアネート20~60重量%、

i i) 500~10000の数平均分子量を有するマクロジオール10~80重量%、

i i i) 2, 2-ビス-(ヒドロキシメチル)-アルカンモノカルボン酸、好ましくはジメチロールプロピオン酸2~12重量%、

i v) 62~400の分子量を有する短鎖ジオールおよびトリオール0~15重量%、

v) 連鎖調整剤としての32~2500の分子量を有する一価アルコール0~10重量%、から製造されるNCOプレポリマー、

b) 連鎖延長剤としての60~300の分子量を有するジアミンおよびトリアミン0~15重量%、

c) モノアミン、アルカノールアミンおよびアンモニアの群から選択される連鎖調整剤としてのジアミン0~10重量%、

d) 水0~3重量%、および

e) 中和剤0.1~10重量%。

上記において、分岐がトリオールおよび/またはトリアミンによって行われ、a) i v) とb) の両方とも0であることがない条件で、上記のパーセントは合計100%である。

【0017】分散体AおよびBは、以下に詳細に記載される成分を含有し、分散体AおよびBの特徴は後に記載される。

【0018】成分a) i) は、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1-メチル-2, 4-ジイソシアナト-シクロヘキサンおよび/または1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよび/または1, 3-シクロヘキサンジイソシアネートのような脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートから選択される。

【0019】少量の芳香族ジイソシアネート、例えば2, 4-および2, 6-トルレンジイソシアネートまたは2, 4'-および4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの使用も可能である。

【0020】成分a) i i) として、500~10000の数平均分子量を有するマクロジオールが使用される。これらのマクロジオールは、好ましくは、場合により通常のエステル化触媒によって、好ましくは140℃~240℃の温度で、熔融縮合または共沸縮合により、ジオールとジカルボン酸を反応させて得られるポリエステルジオールである。

【0021】適した酸または酸無水物の例としては、アジピン酸、コハク酸(無水物)、マレイン酸(無水物)、セバシン酸、アゼライン酸、種々の市販の二量体脂肪酸(水素化および非水素化形態)、フタル酸(無水物)、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸(無水物)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸およびヘキサヒドロフタル酸(無水物)が挙げられる。

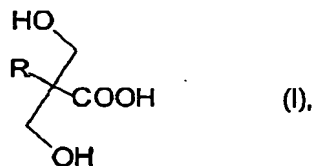
【0022】適したジオールの例は、工業的に利用可能なものであり、エチレングリコール、1, 2-および1, 3-プロパンジオール、1, 3-および1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールまたはそれらジオールの混合物である。アジピン酸、ヘキサジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステルジオールが好ましい。

【0023】ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ヒドロキシ-ポリテトラヒドロフランまたはプロピレンオキッドから得られるヒドロキシポリエーテルも適している。

【0024】適したポリカーボネートジオールは、例えばジフェニルカーボネートまたはホスゲンを含む炭酸誘導体を、アルコール、好ましくは上記のジオールと反応させて得られる。これらのポリオールの数平均分子量は、500~10000、好ましくは700~4000、さらに好ましくは1000~2500である。

【0025】出発成分a) i i i) は、合計5~8個の炭素原子を有する2, 2-ビス-(ヒドロキシメチル)-アルカンモノカルボン酸、すなわち、式(1)：

〔化1〕



〔式中、Rは、1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。〕で示される化合物から選択される。2，2-ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

【0026】適した出発成分a) i v)としては、上記の分子量62～400の短鎖ジオールが挙げられる。

1，4-ブタンジオールが好ましい。適した出発成分a) v)としては、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノールおよびドデカノールならびに32～350の分子量を有するアルコールが挙げられる。

【0027】適した成分b)としては、イソシアネートと反応性であるアミノ基を少なくとも2個有する脂肪族および/または脂環式化合物が挙げられる。適した化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、p-キシレンジアミン、4，4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよび4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチルジシクロヘキシルメタンが挙げられる。

【0028】適した成分c)としては、アンモニア、一官能アミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンおよびアミノアルコール、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびプロパノールアミンが挙げられる。

【0029】中和剤e)として、アンモニア、N-メチルモルホリン、ジメチルイソプロパノールアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンおよびN-エチルジイソプロピルアミンが適している。

【0030】好ましい態様において、成分a) i)，i i) およびi i i) を、反応器に入れ、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度範囲で無水条件下で反応させる。反応混合物を、次いで冷却し、アセトンならびに短鎖ジオール(i v) および任意の一価アルコール(v) を添加し、混合物のNCO含量が、理論NCO含量の65～85%の値に低下するまで全体を加熱する。NCOプレポリマーは、このように形成される。反応混合物を、更なるアセトンで希釈し、計算された量の水中に溶解したジアミンと連鎖停止剤の混合物を添加する。このようにして、プレポリマーのNCO基の90%

を、連鎖延長剤、ジアミンおよび連鎖停止剤と反応させ、水の存在下で残りを反応させる。残っているイソシアネートを、存在する水と反応させて、本発明によるポリウレタンポリウレアを形成できる。

【0031】ポリマー合成反応は、イソシアネート化学で既知の触媒(例えば、トリエチルアミンのような3級アミン、オクタン酸錫(II) およびジラウリン酸ジブチル錫のような錫化合物および他の既知の触媒)を使用することも可能であるが、好ましくは、触媒を使用しないで行われる。

【0032】もはやNCOが検出されなくなった(IR測定)とき、計算量の中和剤、好ましくはアンモニア溶液を、反応混合物に添加して、存在するカルボキシル基の50～60%をアンモニアによって中和する。所望の固形分濃度は水の添加によって調節され、その後蒸留によってアセトンを除去する。本発明の方法に従って得られたポリウレタンポリウレア分散体は、20～60重量%、好ましくは30～40重量%の固形分を有し、それらの平均粒子直径は、20～1000nm、好ましくは50～500nmである。本発明による白色貯蔵安定性ポリウレタンポリウレア分散体のpHは、6～9の範囲である。

【0033】適した分散体Bは、従来技術の既知の方法にしたがって得られる。分岐したポリウレタンプラスチックの製造方法は、例えばEP-A 242 731 (US 4, 745, 151に対応)に記載されている。

EP-A 269 972 (US 4, 764, 555に対応)には、一価ポリエーテルアルコールによって変性され、アンモニアによって中和されたポリウレタンポリウレア分散体が記載されている。分散体Bは、分岐化合物を含有する。分岐化合物として、トリメチロールプロパンおよびグリセロールのようなトリオールまたはジエチレントリアミンのようなトリアミンが挙げられる。

【0034】好ましいポリエーテルアルコールは、一官能であり、エチレンオキシドおよび任意のプロピレンオキシドを含有し、好ましくはn-ブタノールから開始され、250～2500の平均分子量を有する。これらのポリエーテルアルコールは、ノニオン性親水性基として作用するので、好ましくは鎖中にエチレンオキシドを50重量%を超えて含有する。

【0035】分散体AおよびBを、他のアニオン性またはノニオン性分散体とブレンドしてよい。例としては、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレートおよびコポリマープラスチック分散体が挙げられる。

【0036】分散体AおよびBを、50～90部のA対10～50部のB、好ましくは55～85部のA対15～45部のBの樹脂固形比で混合する。混合物の所望のpHを、要すれば有機または無機塩基、例えばアンモニ

ア、アルカリ金属炭酸塩、アミンまたはアミノアルコールによって調節しうる。有機塩が好ましい。2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールが特に好ましい。

【0037】塗料化学で使用される既知の添加剤、例えば顔料、光安定剤、沈降防止剤、増粘剤、界面活性剤および脱泡剤は、塗料の配合の際に使用されうる。塗料は、塗布技術で使用される通常の方法、すなわち浸漬、ナイフ塗布、流延、噴霧、射出、はけ塗、塗装または圧延によって適用される。

【0038】本発明による被膜は、耐水性、透明性、引裂抵抗、耐UV性、耐熱性、（有機または無機性の沈殿に対して）沈殿耐性を有し、一方で基材に付着し、他方で剥離により容易に取り外すことができる場合により着色された被膜である。

【0039】塗料は、乗物、スチールおよびアルミニウム型材、ガラスおよびプラスチックディスクおよび物品の一時的な保護のための可剥性被膜として役立つ。適用後、塗布された部分を室温または150℃までの高温で乾燥する。

【0040】本発明のポリウレタンウレア分散体を140~150℃で、30分までの間乾燥させる場合、基材に良好に付着した被膜が得られる。150℃を超える乾燥温度は可能であるが、そのような高温の使用は、一般に経済的ではない。

【0041】使用後剥離された被膜の再利用は非常に簡単である。剥離された塗布層を、場合により予め洗浄した後に、機械的に粉砕して、場合により加熱しながら、反応器中でアセトンに溶解し、溶解後場合により濾過する。計算量の中和剤、好ましくはアンモニアを添加し、全体を水で希釈して、所望の固形分の水性ポリウレタンポリウレア分散体にする。最後に、場合によりアセトンを減圧下で留去する。

【0042】使用後剥離された塗布層を再利用する他の方法は、使用後剥離された塗布層を、予めの洗浄後に、機械的に粉砕し、加熱下および加圧下で加熱プレス中で粉砕した物質をプレスし、ポリウレタンプレートを形成することである。加熱下かつ剪断応力下で流れている押出機中で粉砕された塗布層をエンドレス熱可塑性ストランドに押し出し、得られたストランドを、既知の造粒法に従って、造粒して、円筒形、球形、レンズ形状または菱形形状粒質にすることも可能である。そのような粒質は、工業的な物品の製造において熱可塑性エラストマーとして、プラスチック工業で使用される既知の方法、例えば射出成形、吹込成形、熱成形、スラッシュ成形またはフラット押出における更なる加工によって使用される。

【0043】以下に実施例によって、本発明をさらに例示するが、本発明を限定するものではない。実施例において、すべての部およびパーセントは、特記しないかぎり重量に基づく。

【0044】

【実施例】実施例1：分散体A

数平均分子量1700g/モルおよび2%のOH基を有するアジピン酸、1,6-ヘキサジオールおよびネオペンチルグリコール（グリコールのモル比65:35）のポリエステル170g（0.1モル）を、攪拌しながら、120℃、10mbarの反応器で脱水した。ジメチロールプロピオン酸13.4g（0.1モル）およびイソホロンジイソシアネート111g（0.5モル）を、窒素雰囲気下で添加した。110℃での1時間の反応後、反応混合物を60℃に冷却し、アセトン100gに溶解した。1,4-ブタンジオール18g（0.2モル）の添加後、反応混合物を50℃で22時間攪拌した。NCO含量は、1.60%であった（計算値2.04%）。反応混合物を500gのアセトンで希釈した。イソホロンジアミン10.6g（0.062モル）、25%アンモニア溶液1.07g（0.016モル）および水60gの混合物を、NCOプレポリマーに50℃で添加した。次いで全体を50℃で5時間攪拌した。反応混合物を25%アンモニア溶液3.4g（0.05モル）で中和し、水450gで分散させた。アセトンを50℃までの温度、150mbarで除去し、39.2%の固形分および263nmの平均粒子寸法を有する白色分散体を得られた。中和度は50%であった。乾燥塗膜のTg（ガラス転移温度）は-38℃であった。

【0045】DSC測定：同じ初期条件を達成するために、試料を標準気候条件（SCC）下で3日間貯蔵し、標準気候条件下でDSCカプセルをしっかりと包装した。

DSC装置：示差走査熱量計DSC-2（Perkin-Elmer）
-100℃~+80℃（第1加熱試験）および-100℃~+120℃（第2加熱試験）の2つの連続加熱試験、加熱速度20℃/分、試験間の-100℃の出発温度への急速な冷却、窒素による溜り、30μlカプセル中の12.9mgと13.3mgの間の試料分配の重量測定。評価：（第2加熱試験）ガラス転移（ガラス段階の中央値としてのガラス転移温度、TG、ガラス段階の高さ）

【0046】実施例2：分散体A

中和剤としてのアンモニアをジメチルエタノールアミン3.56g（0.04モル）に置きかえる以外は、実施例1を繰り返した。アセトンを除去した後、固形分35%および平均粒子寸法309nmを有する白色分散体を得られた。中和度は40%であった。

【0047】実施例3：分散体A

反応混合物を、25%アンモニア溶液4.08g（0.06モル）で中和し、水680gで分散させたこと以外は、実施例1を繰り返した。アセトンを除去した後、固形分31.4%および平均粒子寸法183nmを有する白色分散体を得られた。中和度は、60%であった。

【0048】実施例4：分散体A

平均分子量1961g/モルおよび1.73%のOH基を有するアジピン酸、1,2-エタンジオールおよび1,4-ブタンジオールのポリエステル(グリコールのモル比67:33)245.1g(0.125モル)を、120℃で、10mbarで、30分間反応器中で脱水した。ジメチロールプロピオン酸16.75g(0.125モル)およびジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート131g(0.5モル)を窒素雰囲気下で添加した。110℃での1時間の反応時間後、反応混合物を80℃に冷却し、2-ブタノン250gに溶解した。1,4-ブタンジオール11.25g(0.125モル)を添加した後、反応混合物を80℃で12時間攪拌した。NCO含量は1.36%であった(計算値1.61%)。反応混合物を、50℃でアセトン500gで希釈した。イソホロンジアミン13.6g(0.08モル)、25%アンモニア溶液1.36g(0.02モル)および水100gの混合物を50℃でNCOプレポリマーに添加した。次いで、全体を50℃で1時間攪拌した。反応混合物を、ジメチルエタノールアミン4.45g(0.05モル)によって中和し、水530gで分散させた。50℃までの温度および100mbarで有機溶媒を除去した後に、固形分38.7%および平均粒子寸法480nmを有する白色分散体が得られた。中和度は40%であった。

【0049】実施例5：分散体A

実施例1のポリエステル170g(0.1モル)を、攪拌しながら、120℃、10mbarで30分間反応器で脱水した。ジメチロールプロピオン酸13.4g(0.1モル)およびイソホロンジイソシアネート111g(0.5モル)を窒素雰囲気下で添加した。110℃での1時間の反応後に、反応混合物を、60℃に冷却し、アセトン100gに溶解した。1,4-ブタンジオール18g(0.2モル)を添加した後に、反応混合物を50℃で21時間攪拌した。NCO含量は1.63%であった(計算値2.04%)。反応混合物をアセトン500gで希釈した。25%アンモニア溶液1.09g(0.016モル)および水60gの混合物をNCOプレポリマーに50℃で添加し、全体を50℃で21時間攪拌した。反応混合物を25%アンモニア溶液3.4g(0.05モル)で中和し、水450gで分散させた。50℃までの温度および150mbarでアセトンを除去した後、固形分39.8%および平均粒子寸法210nmを有する白色分散体が得られた。

【0050】実施例6：分散体B

平均分子量1700g/モルを有するアジピン酸、1,6-ヘキサジオールおよびネオペンチルグリコールのポリエステル(グリコールのモル比65:35)60g(0.035モル)、平均分子量840g/モルを有するアジピン酸および1,6-ヘキサジオールのポリエ

ステル90.5g(0.108モル)ならびにポリエーテル(n-ブタノールによる開始、83%エチレンオキシドおよび17%プロピレンオキシド含有、2240g/モルの平均分子量)17.8g(0.008モル)を、反応器中で120℃で、15mbarで脱水した。ジメチロールプロピオン酸20.75g(0.155モル)を窒素雰囲気下で添加し、その後75℃でイソホロンジイソシアネート192g(0.86モル)を添加した。75℃での3時間の攪拌後、1,4-ブタンジオール13.25g(0.147モル)およびトリメチロールプロパン5.25g(0.04モル)を反応混合物に添加した。さらに3時間30分の攪拌後、NCO含量は7.5%であった(計算値7.51%NCO)。プレポリマーをアセトン992gに溶解し、エチレンジアミン16.3g(0.27モル)、9.7%アンモニア溶液20.2g(0.12モル)および水200gの混合物と50℃で反応させた。全体を50℃で4時間30分間攪拌し、9.7%アンモニア溶液13.6g(0.078モル)および水10gの混合物で中和し、さらに50℃で15分間攪拌した後、水525gを添加して分散させた。アセトンを50℃までおよび150barで蒸留して除去した。固形分35%および平均粒子寸法120nmを有する白色分散体が得られた。中和度は50%であった。乾燥した試料Bの第1Tgは、-43.5℃であり、第2Tgは+56.5℃であった。

【0051】実施例7：可剥性塗料の製造

a) 透明な配合物

実施例1からの分散体A(固形分39.2%)75.52重量部を、分散体B(固形分35%)21.12重量部と攪拌しながら、予備混合し、90%アミノメチルプロパノール約0.33重量部で、約8.3のpHに調節した。次いで、市販のアクリレート増粘剤(Borchigel A LA、蒸留水中10%)0.37重量部、1%の市販の脱泡剤(脱泡剤E、Bayer AG)1.11重量部、湿潤剤(Hydropalat 110、Henkel)0.51重量部および水希釈性光安定剤(Sanduvor 3055、Clariant GmbH)1.04重量部を迅速に添加し、溶解機によって全体的に混合した。その配合物は、23℃での約8時間の熟成後に、例えば無気吹付に即使用可能であった。上記の混合比の分散液AおよびBの乾燥塗布層のTgは-41℃であった。

【0052】b) 白色透明配合物

実施例1からの分散体A(固形分39.2%)72.14重量部を、分散体B(固形分35%)20.18重量部と攪拌しながら、予備混合し、90%アミノメチルプロパノール約0.32重量部で、約8.3のpHに調節した。以下に記載の粉砕ペースト4.38重量部、市販のアクリレート増粘剤(Borchigel A LA、蒸留水中10%)0.36重量部、1%の市販の脱泡剤(脱泡剤E、Bayer AG)1.09重量部、湿潤剤(Hydropalat 110、H

enkel)0.51重量部および水希釈性光安定剤1.02重量部を迅速に添加し、溶解機によって全体的に混合した。その配合物は、23℃での約8時間の熟成後に、例えば無気吹込適用に即使用可能であった。溶解機によって予備分散させた後、冷却しながら、ビードミル上で約30分間粉砕した粉砕ペーストは、分散体A42.26重量部、分散体B11.77重量部、蒸留水3.70重量部ならびに二酸化チタン (TRONOX R-KB-4, Kerr McGe ePigments GmbH)41.48重量部および湿潤剤 (Tego W et 250, Tego Chemie)0.45重量部および沈降防止剤 (Aerosil R 972, Degussa)0.34重量部を含有していた。

【0053】実施例8：再利用

80：20の重量比で分散体AとBから調製した可剥離性塗布膜についての滴定測定によって、残留中和度は2.8%であることが分かった。この塗膜300gをアセトン600gおよび水90g中に45℃で溶解し、9.7%アンモニア溶液10.5gで中和した。次いで混合物を、水360gで分散させ、アセトンを40℃まで、120mbarで除去した。得られた白色分散体は、固形分40.5%および測定中和度58.5%を有していた。200μmのドクターブレードによってガラスに適用された塗膜は、80℃での乾燥後、透明で、光*

* 沢があり、可剥性であった。

【0054】本発明を詳しく説明したが、単に本発明を説明するために開示したものであって、この開示から、当業者ならば、請求の範囲で制限されること以外は、本発明の精神および本発明の範囲から種々の変形をなすことができる。

【0055】本発明の好ましい態様は以下のとおりである：

- A. 20～100℃の温度で乾燥することによって得られる請求項5に記載の被膜。
- B. 乾燥を20℃～100℃の温度で行う請求項6に記載の方法。
- C. 乾燥を20℃～80℃の温度で行う請求項6に記載の方法。
- D. 乾燥が、加熱または赤外線光、マイクロ波照射または音波照射によって行われる請求項6に記載の方法。
- E. 成形工程が、高温および高圧下で、加熱プレス中でプレスすることを含んでなる請求項8に記載の方法。
- F. 成形工程が、粉砕された被膜を、高温で、剪断力下で流れている押出機中で、熱可塑性エンドレスストランドに押出することを含んでなり、得られたストランドが、既知の造粒法により造粒され、円筒、球形、レンズ形状または菱形状顆粒になる請求項8に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 09 D 175/04
// B 29 K 77:00
105:26

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 09 D 175/04
B 29 K 77:00
105:26

(72)発明者 ホルスト・グルットマン
ドイツ連邦共和国51375レーフェルクレーゼン、ヤーコプ・カイザー・シュトラッセ3番

(72)発明者 ヨアヒム・ベッツォルト
ドイツ連邦共和国40789モンハイム、アルフレート・デルプ・シュトラッセ4番

(72)発明者 ハイノ・ミューラー
ドイツ連邦共和国51377レーフェルクレーゼン、オットー・ミューラー・シュトラッセ3番

(72)発明者 ユルゲン・マイクスナー
ドイツ連邦共和国47803クレーフエルト、ヨーゼフ・ブロッカー・デュク56番

(72)発明者 ゲラルト・クレック
ドイツ連邦共和国51373レーフェルクレーゼン、アルテ・ラントシュトラッセ140番